

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 162 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(51) Int. Cl.⁶: C01B 3/32, C01B 3/50

(21) Anmeldenummer: 98123341.4

(22) Anmeldetag: 08.12.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.12.1997 DE 19755813
23.12.1997 DE 19757506

(71) Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH
73230 Kirchheim/Teck-Nabern (DE)

(72) Erfinder:
• Autenrieth, Rainer
89155 Erbach (DE)

• Poschmann, Thomas
89073 Ulm (DE)
• Wieland, Steffen
70180 Stuttgart (DE)
• Heil, Dietmar
88477 Hörenhausen (DE)
• Boneberg, Stefan
89134 Blaustein (DE)

(74) Vertreter:
Kocher, Klaus-Peter Dipl.-Phys et al
Daimler Chrysler AG,
Intellectual Property Management,
FTP/A-C106
70546 Stuttgart (DE)

(54) Wasserstoffabtrennmembran, damit ausgerüstete Methanolreformierungsanlage und Betriebsverfahren hierfür

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Membran zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch, auf eine damit ausgerüstete Methanolreformierungsanlage sowie auf ein Verfahren zum Betrieb einer solchen Anlage.

Erfindungsgemäß ist die Wasserstoffabtrennmembran wenigstens einseitig mit einer Katalysatorschicht für einen vorgegebenen katalytischen Verbrennungsprozeß versehen. Eine damit ausgerüstete Methanolreformierungsanlage läßt sich schnell auf Betriebstemperatur bringen, indem die Wasserstoffabtrennmembran mittels Durchführung des katalytischen Verbrennungsprozesses direkt aufgeheizt wird.

Verwendung z.B. in Wasserstoffabtrennstufen von Methanolreformierungsanlagen brennstoffzellenbetriebener Kraftfahrzeuge zur Bereitstellung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen.

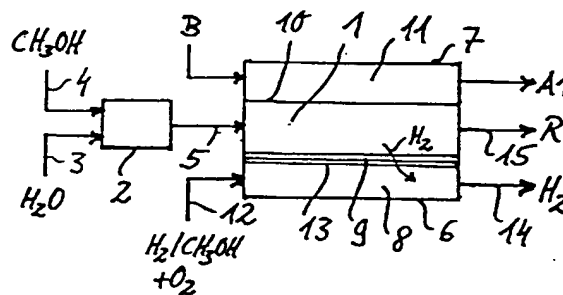


Fig. 1

EP 0 924 162 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Membran zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch, auf eine mit einer solchen Membran ausgerüstete Methanolreformierungsanlage sowie auf ein Verfahren zum Betrieb einer solchen Anlage.

[0002] Eine bekannte Technik zur Gewinnung hochreinen Wasserstoffs besteht darin, aus geeigneten Ausgangssubstanzen mittels einer entsprechenden chemischen Reaktion ein wasserstoffhaltiges Gasgemisch zu erzeugen und aus diesem den Wasserstoff über eine Wasserstoffabtrennmembran abzutrennen, die so ausgelegt ist, daß von den Gasgemischkomponenten spezifisch nur der Wasserstoff durch sie hindurchzudiffundieren vermag. Ein wichtiges Anwendungsgebiet sind Reformierungsanlagen zur Wasserstoffgewinnung, z.B. Anlagen zur Wasserdampfreformierung von Methanol. Durch die Reformierungsreaktion eines geeigneten Kohlenwasserstoffs, worunter der Einfachheit halber im folgenden auch Kohlenwasserstoffderivate verstanden werden sollen, wie Methanol, entsteht ein wasserstoffhaltiges Reformatgas, von dem der Wasserstoff mittels einer Wasserstoffabtrennstufe abgetrennt wird, die als wesentliches Element die Wasserstoffabtrennmembran enthält. In Methanolreformierungsanlagen dieser Art, wie sie in den Patentschriften US 4.981.676 und US 5.229.102 offenbart sind, ist die Wasserstoffabtrennstufe in die Reformierungsreaktorstufe dadurch integriert, daß die Wasserstoffabtrennmembran eine den Reformierungsreaktionsraum begrenzende Seitenwand des Reaktors bildet. Alternativ kann die Wasserstoffabtrennstufe auch als der Reaktorstufe nachgeschaltete, eigenständige Einheit realisiert sein.

[0003] In jüngerer Zeit werden vermehrt Reformierungsanlagen zur Wasserstoffgewinnung für den mobilen Einsatz vorgeschlagen, speziell zur Gewinnung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen eines brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeuges. Dies hat den Vorteil, daß keine aufwendige Wasserstoffspeicherung im Fahrzeug erforderlich ist, sondern stattdessen der als Ausgangsmaterial für die Reformierungsreaktion verwendete Kohlenwasserstoff, insbesondere Methanol, in flüssiger Form mitgeführt wird, was beträchtlich unproblematischer ist. Speziell für diesen Einsatzzweck in Kraftfahrzeugen ist es wünschenswert, möglichst rasch nach dem Start des Fahrzeugs und damit der wasserstoffbereitstellenden Reformierungsanlage Wasserstoff durch die Anlage in ausreichender Menge zur Verfügung stellen zu können, damit das Brennstoffzellensystem entsprechend schnell die geforderte Fahrzeugantriebsleistung zur Verfügung stellen kann.

[0004] Da die meisten wasserstoffliefernden Reformierungsreaktionen bei einer gegenüber Raumtemperatur erhöhten Temperatur ablaufen, wie z.B. die für den Einsatz in Fahrzeugen besonders wichtige Wasserdampfreformierung von Methanol, ist es bereits

bekannt, den Reformierungsreaktionsraum wenigstens während Kaltstartphasen zu beheizen. So besitzt die in der oben erwähnten US 4.981.676 offenbarte Anlage eine Gasbrennereinheit, in der ein geeignetes, zugeführtes Brennstoff/Luft-Gemisch bei offener Flamme an der Außenseite einer zylindrischen Außenwand des zylinderringförmigen Reaktionsraums verbrannt wird, der radial nach innen von der hohlzylindrisch gestalteten Wasserstoffabtrennmembran begrenzt wird. Alternativ zu Brennern mit offener Flamme ist es bekannt, den Reaktionsraum unter Anwendung eines katalytischen, flammenfreien Verbrennungsprozesses oder durch Anströmen mit einem außerhalb des Reaktors erzeugten, heißen Gas- oder Flüssigkeitsstrom zu beheizen. Eine weitere bekannte Technik ist das Anordnen einer externen Heizung für den Reaktor, wie in der Patentschrift US 5.674.301 offenbart.

[0005] In der Offenlegungsschrift JP 06-345408 A ist ein Methanolreformierungsreaktor vom Plattenstapeltyp offenbart, bei dem eine Wasserstoffabzugsschicht beidseitig von einer Membranplatte begrenzt ist, auf deren gegenüberliegender Seite jeweils eine Reformierungskatalysatorschicht anschließt. An die Reformierungskatalysatorschichten grenzt auf deren der Wasserstoffabzugs-Membranplatte gegenüberliegenden Seiten je eine Verbrennungskatalysatorschicht an. In diesen Verbrennungskatalysatorschichten kann eine katalytische Verbrennung durchgeführt werden, um den Reaktor und insbesondere die den Reformierungsreaktionsraum bildenden Reformierungskatalysatorschichten zu beheizen.

[0006] Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Wasserstoffabtrennmembran, einer damit ausgerüsteten Methanolreformierungsanlage und eines Betriebsverfahrens für dieselbe mit verbessertem Kaltstartverhalten zugrunde, indem ein möglichst rasches Erreichen der Betriebstemperatur ermöglicht wird.

[0007] Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Wasserstoffabtrennmembran mit den Merkmalen des Anspruchs 1, einer Methanolreformierungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 3 sowie eines Betriebsverfahrens hierfür mit den Merkmalen des Anspruchs 4. Charakteristischerweise ist die Wasserstoffabtrennmembran wenigstens auf einer Seite mit einer Katalysatorschicht für einen vorgegebenen katalytischen Verbrennungsprozeß versehen. Durch Anströmen der Membran auf dieser Seite mit den Reaktionspartnern des betreffenden katalytischen Verbrennungsprozesses läßt sich unter der Wirkung der Katalysatorschicht dort dieser katalytische Verbrennungsprozeß durchführen, der auf diese Weise direkt und unmittelbar die Wasserstoffabtrennmembran aufheizt. Bei einer Methanolreformierungsanlage nach Anspruch 3 läßt sich folglich deren Wasserstoffabtrennstufe mittels der direkten, flammenlosen Beheizung der Wasserstoffabtrennmembran sehr rasch durch das Verfahren nach Anspruch 4 auf Betriebstemperatur bringen.

gen.

[0008] Wenn die Wasserstoffabtrennstufe mit der Reaktorstufe integriert ist, wird dadurch auch der Reaktionsraum mittelbar aufgeheizt.

[0009] Zusätzlich kann je nach Bedarf eine unmittelbare Beheizung auch des Reaktionsraums in einer der herkömmlichen Weisen zweckmäßig sein. Während bei der herkömmlichen Vorgehensweise, nur den Reaktionsraum direkt zu beheizen, ein Wärmeverlust des vom Reaktionsraum in die Wasserstoffabtrennstufe gelangenden Reformierungsproduktgases während Kaltstartphasen dadurch auftritt, daß dieses zunächst die noch kalte Wasserstoffabtrennmembran aufheizen muß, läßt sich dieser Wärmeverlust durch die Fähigkeit der erfindungsgemäßen Membran, direkt katalytisch beheizt werden zu können, vorteilhafterweise vermeiden. Dadurch kann die Anlage insgesamt schneller auf Betriebstemperatur gebracht werden, was besonders im mobilen Einsatz in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen erwünscht ist. Gerade bei diesem Anwendungsfall kann es erforderlich sein, die Wasserstoffabtrennstufe nach einer jeweiligen Anlagenabschaltung zunächst in einen abgekühlten Ruhezustand zu versetzen und von dort aus wieder zu aktivieren, was erfindungsgemäß sehr schnell und mit vergleichsweise geringem Aufwand erfolgen kann.

[0010] Eine nach Anspruch 2 weitergebildete Wasserstoffabtrennmembran ist mit einer Katalysatorschicht beschichtet, die einen katalytischen Verbrennungsprozeß für Wasserstoff und/oder Methanol katalysiert. Dies ist besonders für wasserstofferzeugende Reformierungsanlagen und speziell Methanolreformierungsanlagen von Vorteil, da bei diesen der Wasserstoff bzw. das Methanol systembedingt vorhanden ist und daher kein zusätzlicher anderer Brennstoff für den katalytischen Verbrennungsprozeß zur Aufheizung der Membran bereitgestellt werden muß.

[0011] Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Blockdiagrammdarstellung des erfindungswesentlichen Teils einer für den Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug geeigneten Methanolreformierungsanlage im Kaltstart-Betriebszustand und

Fig. 2 eine Ansicht entsprechend Fig. 1, jedoch im warmgelaufenen Betriebszustand der Anlage.

[0012] Fig. 1 zeigt schematisch eine Methanolreformierungsanlage zur Wasserstoffgewinnung für ein Brennstoffzellensystem eines Kraftfahrzeuges mit ihren hier interessierenden Komponenten im Betrieb während einer Kaltstartphase. Die Anlage beinhaltet als zentralen Teil eine Reaktorstufe mit einem Reaktions-

raum 1, der mit einer zur Katalysierung einer Wasserdampfpreformierungsreaktion von Methanol geeigneten Katalysatorpelletschüttung befüllt ist. Der Reaktorstufe ist ein Verdampfer 2 vorgeschaltet, dem über eine erste Zufuhrleitung 3 flüssiges Wasser und über eine zweite Zufuhrleitung 4 flüssiges Methanol aus jeweiligen, nicht gezeigten Vorrattanks zugeführt wird. Die beiden Flüssigkeiten werden im Verdampfer 2 zu einem Methanol/Wasserdampf-Gemisch 5 verdampft, das mit ausreichend hoher Temperatur in den Reaktionsraum 1 eingeleitet wird.

[0013] Seitlich an den Reaktionsraum 1 schließt sich auf einer Seite eine Wasserstoffabtrennstufe 6 und auf der anderen Seite ein katalytischer Brenner 7 an, die beide mit dem Reaktionsraum 1 zu einer gemeinsamen Reformierungsreaktoreinheit integriert sind. Die Wasserstoffabtrennstufe 6 beinhaltet einen Wasserstoffsammelraum 8 und eine Wasserstoffabtrennmembran 9, welche als Begrenzungswand des Reaktionsraums 1 gegenüber dem Wasserstoffsammelraum 8 fungiert. Die Wasserstoffabtrennmembran 9 ist so gebaut, daß sie von den im Reaktionsraum 1 vorliegenden Gasbestandteilen selektiv nur den erzeugten Wasserstoff hindurchdiffundieren läßt. Sie besteht dazu aus einem geeigneten Material, z.B. aus Palladium oder einer Palladium-Legierung. Auf der anderen Seite ist der Reaktionsraum 1 mittels einer gasundurchlässigen, jedoch gut wärmeleitfähigen Trennwand 10 von einem Heizraum 11 des katalytischen Brenners 7 getrennt. Der Verdampfer 2 besitzt zur Erzeugung des Methanol/Wasserdampf-Gemischs 5 eine geeignete Heizeinrichtung, z.B. ein elektrisches Heizelement oder einen Brenner, wobei in letzterem Fall dieser verdampferseitige Brenner mit dem an den Reaktionsraum 1 angrenzenden katalytischen Brenner 7 zu einer gemeinsamen Brennereinheit integriert sein kann, falls gewünscht.

[0014] Die Wasserstoffabtrennmembran 9 ist charakteristischerweise auf ihrer dem Wasserstoffsammelraum 8 zugewandten Seite mit einer Katalysatorschicht 13 beschichtet, die einen flammenlosen Verbrennungsprozeß von Wasserstoff und/oder Methanol mit Sauerstoff katalysiert. Dabei kann die Katalysatorschicht 13 aus irgendeinem der zu diesem Zweck bekannten Materialien bestehen, z.B. aus Platin, wobei sie so aufgebracht ist, daß dadurch die Wasserstoffdiffusion durch die Membran 9 hindurch nicht merklich beeinträchtigt wird. Dies ist z.B. dadurch realisierbar, daß ein gleichfalls wasserstoffdurchlässiges Katalysatormaterial verwendet oder die Katalysatorschicht 13 mit genügend geringer Dicke und/oder nicht ganzflächig, sondern als poröse Schicht oder in strukturierter Form unter Belassung unbeschichteter Flächenbereiche, z.B. als Gittermuster, aufgebracht wird. Mit Hilfe der Katalysatorschicht 13 kann die Wasserstoffabtrennmembran 9 direkt aufgeheizt werden, indem die solchermaßen beschichtete Membranseite mit dem entsprechenden Verbrennungsgasgemisch, d.h. einem Gemisch von Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas einerseits

sowie Wasserstoff und/oder Methanol andererseits, angeströmt wird. Bei Bedarf kann eine beidseitig mit einer solchen Katalysatorschicht versehene Membran verwendet und diese beidseitig mit dem zugehörigen Verbrennungsgasgemisch angeströmt werden. Außerdem können mehrere Membranen in Platten- oder Scheibenform zu einem Membranmodul zusammengefaßt werden.

[0015] Während der in Fig. 1 illustrierten Betriebssituation einer Kaltstartphase wird in den Heizraum 11 des katalytischen Brenners 7 ein geeigneter Brennstoff B zugeführt und dort flammenlos katalytisch verbrannt. Als Brennstoff B kann das flüssig im Fahrzeug mitgeführte Methanol oder während einer vorangegangenen Betriebsphase erzeugter Wasserstoff oder ein beliebiges anderes Material verwendet werden. An der Ausgangsseite des Brennerheizraums 11 wird das zugehörige Verbrennungsgas A1 abgeführt. Die im katalytischen Brenner 7 erzeugte Verbrennungswärme gelangt über die wärmeleitfähige Trennwand 10 in den Reaktionsraum 1 und heizt dort die Katalysatorpelletschüttung auf eine zur Wasserdampfreformierung von Methanol ausreichende Betriebstemperatur auf. Gleichzeitig wird über eine Einlaßleitung 12 ein katalytisch verbrennbares Gasgemisch aus Sauerstoff einerseits und Wasserstoff und/oder Methanol andererseits in den Wasserstoffsammelraum 8 eingeleitet. Dieses Gasgemisch verbrennt katalytisch und damit flammenlos an der mit der entsprechenden Katalysatorschicht 13 versehenen, dem Wasserstoffsammelraum 8 zugewandten Seite der Wasserstoffabtrennmembran 9. Die dadurch erzeugte Verbrennungswärme heizt direkt die Wasserstoffabtrennmembran 9 auf Betriebstemperatur auf.

[0016] Der Verdampfer 2 führt dem Reaktionsraum 1 das Methanol/Wasserdampf-Gemisch 5 mit einer in dieser Kaltstart-Betriebsphase noch relativ geringen Rate zu, die mit steigender Betriebstemperatur der Reaktorstufe gesteigert werden kann, so daß das zugeführte Gemisch stets vollständig reformiert wird. Ab einer Temperatur von ungefähr 100° C gelangt der dabei im Reaktionsraum 1 entstehende Wasserstoff durch die Wasserstoffabtrennmembran 9 in den Wasserstoffsammelraum 8, aus dem er über eine Auslaßleitung 14 abgeführt und beispielsweise zu einem Brennstoffzellensystem weitergeleitet wird. Hingegen verhindert die Wasserstoffabtrennmembran 9 den Übertritt der anderen Bestandteile des im Reaktionsraum 1 erzeugten Reformierungsproduktgases, insbesondere des als Brennstoffzellengift wirkenden Kohlenmonoxids, so daß diese Restbestandteile R über eine Auslaßleitung 15 den Reaktionsraum 1 verlassen. Vor dem Erreichen der notwendigen Betriebstemperatur kann der Wasserstoff im katalytischen Brenner 7 verbrannt werden.

[0017] Durch die direkte Beheizung des Reaktionsraums einerseits und der Wasserstoffabtrennstufe 6, insbesondere der Wasserstoffabtrennmembran 9, andererseits erreicht die Reformierungsanlage ver-

gleichsweise rasch ihre Betriebstemperatur, typischerweise innerhalb weniger Sekunden. Sobald dies der Fall ist, wird die Anlage auf den in Fig. 2 gezeigten Betrieb umgestellt. Die Einleitung des Gasgemischs aus Sauerstoff sowie Wasserstoff und/oder Methanol in den Wasserstoffsammelraum 8 zwecks katalytischer Verbrennung an der Wasserstoffabtrennmembran wird beendet, so daß sich dann nur noch der im Reaktionsraum 1 gebildete und selektiv durch die Membran 9 hindurchdiffundierte Wasserstoff im Wasserstoffsammelraum 8 sammelt und über den zugehörigen Auslaß 14 weitergeleitet wird. Da die Reaktorstufe nun ihre Betriebstemperatur und damit ihr volles Leistungsvermögen erreicht hat, kann im Verdampfer 2 Wasser und Methanol nunmehr auch mit einer hohen Rate, abhängig vom jeweiligen Leistungsbedarf, verdampft und vorzugsweise überhitzt als entsprechendes Gemisch 5 dem Reaktionsraum 1 zugeführt werden. Da die Wasserdampfreformierung von Methanol endotherm verläuft, wird der Betrieb des katalytischen Brenners 7 aufrechterhalten, um den Reaktionsraum 1 auf der hierfür günstigsten Betriebstemperatur zu halten. Zur Aufrechterhaltung der Betriebstemperatur der Wasserstoffabtrennmembran 9 genügt in diesem warmgelaufenen Betriebszustand der Anlage der Wärmetransport vom katalytischen Brenner 7 und dem überhitzt in den Reaktionsraum zugeführten Methanol/Wasserdampf-Gemisch 5, was dadurch begünstigt wird, daß die Membran 9 direkt an den Reaktionsraum 1 angrenzt.

[0018] Es versteht sich, daß eine Wasserstoffabtrennmembran der erfindungsgemäßen Art nicht nur, wie gezeigt, in Methanolreformierungsanlagen, speziell für brennstoffzellenbetriebene Kraftfahrzeuge, sondern auch in anderen Anwendungsgebieten überall dort nutzbringend eingesetzt werden kann, wo Bedarf an einer direkten Aufheizung der Membran mittels eines katalytischen Verbrennungsprozesses besteht. Dabei kann die Membran, wie beschrieben, Teil einer mit der Reaktorstufe integriert gebildeten Wasserstoffabtrennstufe sein oder alternativ in einer von der Reaktorstufe räumlich separierten Wasserstoffabtrennstufe verwendet werden. Durch den katalytischen Verbrennungsprozeß an der Membran sind keine anderweitigen zusätzlichen Mittel zur Beheizung derselben, wie z.B. eine elektrische Heizeinrichtung, erforderlich.

Patentansprüche

1. Membran zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch, insbesondere zur Verwendung in einer Methanolreformierungsanlage, dadurch gekennzeichnet, daß

sie wenigstens einseitig mit einer Katalysatorschicht (13) für einen vorgegebenen katalytischen Verbrennungsprozeß versehen ist.

2. Membran nach Anspruch 1, weiter
dadurch gekennzeichnet, daß

die Katalysatorschicht (13) aus einem Material
besteht, das die Verbrennung von Wasserstoff 5
und/oder Methanol mit Sauerstoff katalysiert.

3. Methanolreformierungsanlage mit

- einer Wasserstoffabtrennstufe (6) zur Abtren- 10
nung von im Produktgas der Methanolreformie-
rungsreaktion enthaltenem Wasserstoff,
dadurch gekennzeichnet, daß
- die Wasserstoffabtrennstufe (6) eine Wasser-
stoffabtrennmembran (9) nach Anspruch 1 15
oder 2 aufweist.

4. Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformie-
rungsanlage,
dadurch gekennzeichnet, daß 20

es zum Betrieb einer Methanolreformierungs-
anlage nach Anspruch 3 dient und dabei wäh-
rend Kaltstartphasen vor Erreichen der
Betriebstemperatur der Anlage der vorgege- 25
bene katalytische Verbrennungsprozeß an der
mit der Katalysatorschicht (13) versehenen
Seite der Wasserstoffabtrennmembran (9)
durchgeführt wird, wozu diese Katalysator-
schicht (13) der Membran (9) mit dem zugehö- 30
rigen, katalytisch zu verbrennenden Gasstrom
angeströmt wird.

35

40

45

50

55

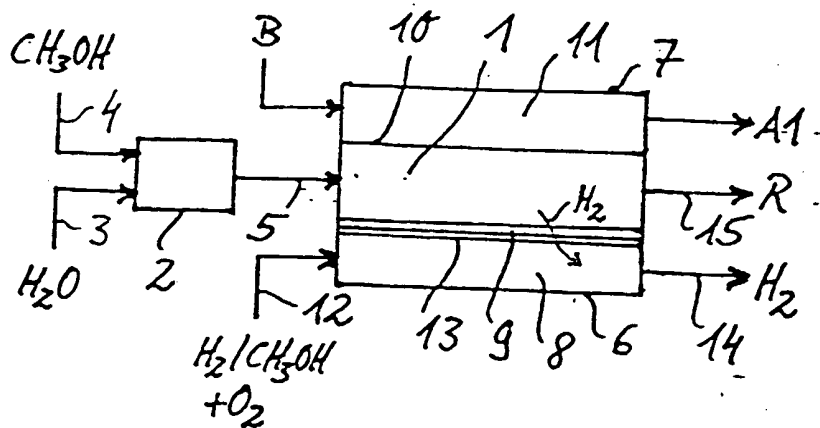


Fig. 1

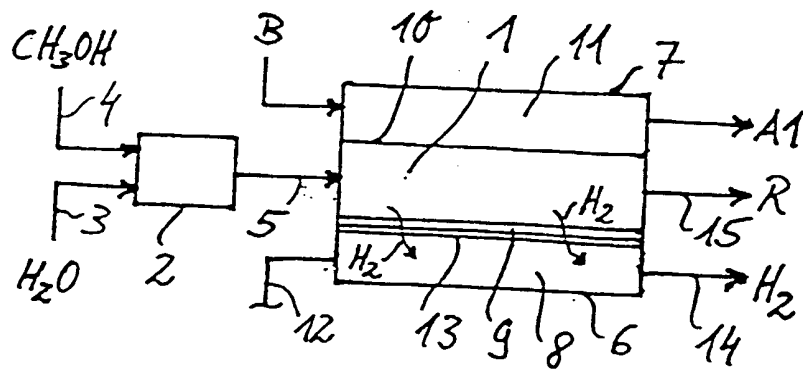


Fig. 2

PUBLICATION NUMBER : 01219001
PUBLICATION DATE : 01-09-89

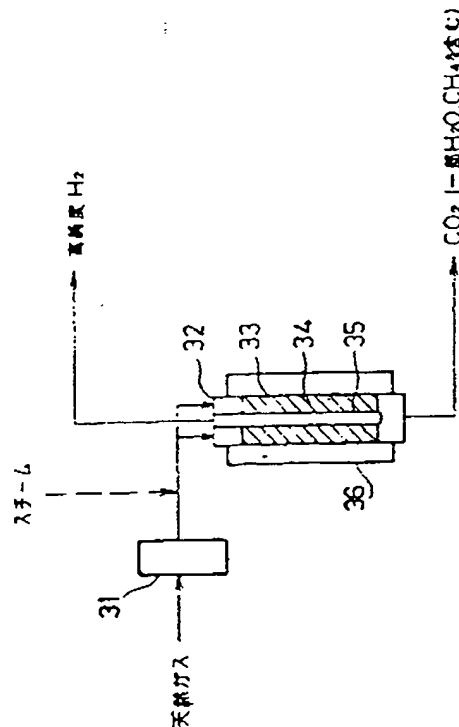
APPLICATION DATE : 25-02-88
APPLICATION NUMBER : 63043235

APPLICANT : KIKUCHI HIDEKAZU;

INVENTOR : KIKUCHI HIDEKAZU;

INT.CL. : C01B 3/38 B01D 53/22 C01B 3/50

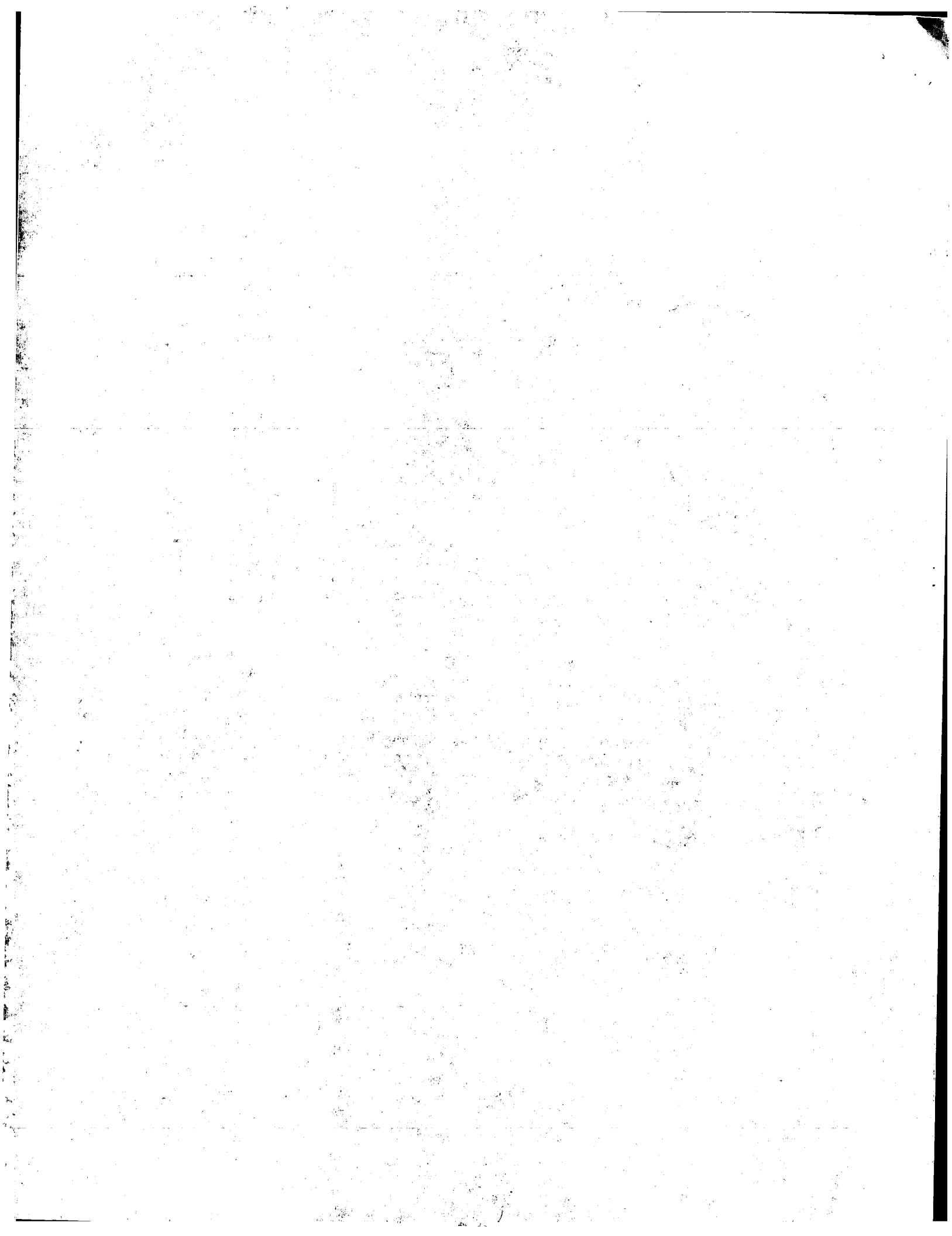
TITLE : PRODUCTION OF HYDROGEN



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain hydrogen having high purity without any apparatus for separating and purifying, by separating H_2 produced together with bringing about steam reforming reaction of hydrocarbon, with membrane selectively penetrating hydrogen and a catalyst for steam reforming having excellent activity at a low temp.

CONSTITUTION: The catalyst for steam reforming 34 contg. the group VIII metal is packed between an inner pipe 35 formed its peripheral wall with the membrane selectively penetrating hydrogen and a hydrogen-unpenetrable outer pipe 33 equipped concentrically about the inner pipe 35. The steam reforming reaction is brought about there and the produced hydrogen is removed from the inner pipe 35 by passing the hydrogen through the wall of the inner pipe 35. The raw material is steam-reformed to produce hydrogen. The produced hydrogen is separated as hydrogen having high purity through the wall of the inner pipe 35 formed with the membrane selectively penetrating hydrogen.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-219001

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月1日

C 01 B 3/38

B 01 D 53/22

C 01 B 3/50

8518-4G

A-7824-4D

8518-4G 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 水素製造方法

⑯ 特 願 昭63-43235

⑰ 出 願 昭63(1988)2月25日

⑱ 発 明 者 菊 地 英 一 東京都世田谷区船橋1丁目45番12号

⑲ 出 願 人 菊 地 英 一 東京都世田谷区船橋1丁目45番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 大 橋 弘

明 細 書

1. 発明の名称

水素製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも壁の一部を水素選択透過性膜で形成し、かつ第Ⅷ族の金属を含む水蒸気改質用触媒を保持した反応室内に、炭化水素およびスチームを供給して水蒸気改質反応を行わせ、この反応により生成した水素を前記水素選択透過性膜を通過せしめて分離採取することを特徴とする水素製造方法。

(2) 水蒸気改質用触媒は、アルミナ及び又はマグネシア及び又は酸化ランタンと、ニッケル及び又はルテニウムを含有することを特徴とする請求項1記載の水素製造方法。

(3) 水蒸気改質用触媒は、ニッケルを30～90wt%含有することを特徴とする請求項1記載の水素製造方法。

3. 発明の詳細な説明

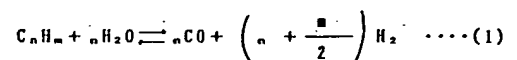
[産業上の利用分野]

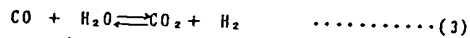
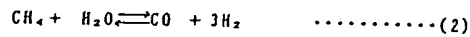
本発明は、ナフサ、天然ガス、L.P.G.、都市ガス等の炭化水素を主成分とした原料を水蒸気改質して水素を製造する方法に関する。例えば、オンサイトの工業用水素の製造方法である。

[従来の技術]

ナフサ、天然ガス、L.P.G.などの水蒸気改質反応を利用して水素を製造する方法は工業的に広く用いられている。

例えば、Chemical Economy & Engineering Review, 1981, Vol. 13, No. 1-2, P11～16には第6図に示されるように、改質器24に原料の炭化水素とスチームを連続的に供給し、700℃～800℃に加熱された触媒層において次のような水蒸気改質反応により、 H_2 、CO、 CO_2 、 CH_4 の混合ガスを製造する。この混合ガスはさらにCO変成器26、脱炭酸装置27、メタン化装置29により分離・精製して H_2 ガスを製造する。





(2)、(3)の反応は可逆的であり、この熱力学平衡より、水素の多いガスを製造するためには高温の条件が必要である。

[従来技術の問題点]

この従来法では、次のような問題点を有している。

① (2)、(3)式の反応（以下水素生成反応という）

が可逆的であるため、改質ガスは H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 の混合ガスとなる。したがって、純度の高い H_2 ガスを製造するためには、改質ガスを一旦、系外に取り出し、分離・精製により H_2 ガスを製造する必要がある。すなわち、改質器と共に分離・精製装置を設ける必要があり、工程が複雑となる。

② (2)、(3)の水素生成反応率を向上させるため反応温度を $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ あるいは水蒸気/炭化水素比を高くする必要がある。しかし、水素生成反応の可逆性から熱力学平衡値を越える転化

率は不可能である。

③ 装置全体が大型化すると共に、加熱用燃料を多く必要とする。

④ 水蒸気改質用触媒は $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の耐熱性が要求される。

以上のように、従来技術では高温反応（ $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ ）を起させるため、改質器が大型化し、かつ材料の耐熱性も必要である。また、エネルギーコストが増大する。また、 200°C の低温で使用できる高活性な改質触媒（例えばメタン化触媒）は反応温度が高いために使用することができず、耐熱性はあるが活性の低い改質触媒（従来の水素製造用触媒）しか使用できない。そのため必要触媒量が多くなっている。

本発明は、従来技術の有していた上記問題点を解決することを目的とするものであり、コンパクトな装置でエネルギー効率に優れた水素製造方法を提供するものである。

[本発明の構成]

本発明者らは、高活性な $200^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で使用

される低温水蒸気改質用触媒（メタン化触媒も含む）と、生成した水素を反応系外に取り出す膜を使用することにより、水素生成反応が促進されることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、前述の従来技術の問題点を解決すべくなされたものであり、少なくとも壁の一部を水素選択透過性膜で形成し、かつ第Ⅷ族の金属を含む水蒸気改質用触媒を保持した反応室内に炭化水素およびスチームを供給して水蒸気改質反応を行わせて、前記反応により生成した水素を前記水素選択透過性膜を通過せしめて分離採取することを特徴とする水素製造方法を提供するものである。

次に本発明を更に具体的に説明する。

本発明においては、少なくとも壁の一部を水素選択透過性膜（以下「木膜」という）で形成し、かつ第Ⅷ族の金属を含む水蒸気改質用触媒を保持した反応室を使用するが、例えば第7図のように周壁を木膜で形成した内管35と、この内管35と同心円状に設けた水素不透過性の外管33との間に触媒34を充填し、ここで反応を行わせ、生

成した水素を内管35の壁に通過せしめて内管35から取出してもよく、あるいは第1図のように周壁を木膜で形成した円筒状内に触媒5を充填した反応室内で反応を行わせ、水素を木膜に通過せしめて反応室外に取出すこともできる。

第7図のように原料は必要に応じて脱炭、予熱され、途中スチームを混合して反応室内の触媒34に導入される。ここで原料は水蒸気改質され、水素を生成する。生成した水素は水素選択透過性膜で形成された内管35の壁を通過して高純度の水素が取出される。原料側の圧力が低く、分離に必要な圧力差を得られない場合には透過ガス側をバージすることも有効である。

木膜を構成する材質は、Pd又はPdを主体とする膜が好適に使用できる。これらの膜は H_2 のみを透過するため、99.9%以上の高純度 H_2 を得ることができる。また、Cuおよび又はAgを含むPd合金膜は 300°C 以下での低温での耐久性に優れていて、好適に使用できる。なお、この合金には若干のNi、W、N等の副成分を含有させることもできる。

本膜はPd又はPdを主体とした合金を伸延して製作することもできるが、このように製造された膜は60 μ ～100 μ 程度の厚さとする必要がある。一方、化学メッキ法によって耐熱性多孔質体の表面にPd膜を形成させるのが望ましく、0.01mm程度の厚さで水素透過速度が大きく、長時間の工業的使用に十分に耐える強度を有する本膜を得ることができる。更に、このように化学メッキ法によって製造された膜(以下メッキ膜という)の上に、化学メッキ法によってCu膜あるいはAg膜を形成させた後、加熱処理することによりPd、CuあるいはAgを拡散させPd、CuあるいはAgの合金よりなる本膜(以下「メッキ合金膜」という)を得ることができる。

メッキ合金膜は水素透過速度も大きく、高純度の水素を分離採取することができ、300℃以下の低温で使用してもびび割れを生じることなく、本発明の目的を達成するために好適なものである。

以下、メッキ合金膜の製造法について詳述する。

を有する円筒状又は板状のものを使用するのが適当であり、このような多孔質体は所定の形状に成形した原料硝子に分相処理、溶解処理を施すことによって得られる。

硝子A、Bを所定形状に成形した後、熱処理してCaO、B₂O₃相を分相せしめる。加熱処理温度、加熱処理時間によって小孔の径を50～50,000Åの範囲の所望の値とすることができる。このようにして得られた多孔質硝子は小孔の径が均一であり、本発明の目的を達成するのに極めて好適なものである。

加熱処理を行った硝子をHCl、H₂SO₄、HNO₃等の酸中に浸漬してCaO、B₂O₃相を溶解除去する。なお、酸処理に先立ち、HF溶液で表面をエッチング処理するのが望ましい。また、B₂O₃は0.5wt%以上残存するのが望ましい。

望ましい処理条件は次のとおりである。

加熱温度	600℃～850℃
加熱時間	2～48hr、望ましくは12～42hr
酸の種類	HCl、H ₂ SO ₄ 、HNO ₃

多孔質体としては300℃以上の温度に耐える耐熱性を有し、かつ、20～30,000Å望ましくは40～5,000Åの均一な小孔を有する多孔質体を使用するのが好ましい。多孔質体としてはAl₂O₃等のセラミック微粒の焼結体、多孔質硝子が例示されるが、多孔質硝子を使用するのが好ましい。

多孔質硝子としてはバイコール硝子、あるいはSiO₂ 45～70wt%、B₂O₃ 8～30wt%、CaO 8～25wt%、Al₂O₃ 5～15wt%、Na₂O 3～8wt%、K₂O 1～5wt%、Na₂O+K₂O 4～13wt%、MgO 0～8wt%なる組成を有する硝子(以下硝子Aという)又はSiO₂ 45～70wt%、B₂O₃ 8～30wt%、CaO 8～25wt%、Al₂O₃ 5～15wt%なる組成を有する硝子(以下硝子Bという)を熱処理してB₂O₃、CaOを主体とする相を分離せしめ、この相を溶解除去することによって得られる多孔質硝子(以下、多孔質硝子A又は多孔質硝子Bという)が適当であり、多孔質硝子Aを使用することにより特に好ましい結果を得ることができる。

上述した多孔質体としては0.2mm～10mmの厚み

酸の濃度 0.01～2.0N、望ましくは0.1～1N

上述した多孔質体に化学メッキ法によりPd膜を形成させる。

化学メッキを施す前に多孔質体の表面に付着した汚れを除去するためトリクロロエチレン、エタノール等による洗浄を行うのが望ましい。

その後、化学メッキに先立ち、多孔質体の活性化を行い、多孔質体に活性化されたPdを被着するのが適当である。

活性化は例えば、SnCl₂溶液及びPdCl₂溶液による浸漬処理を交互に行うことによって好適な結果を得ることができる。好ましい処理液の組成としてSnCl₂・2H₂O 1g/l + 37%HCl 1ml/l、PdCl₂ 0.1g/l + 37%HCl 0.1ml/lを例示することができる。なお、これらの溶液による処理を交互に行う際、一方の溶液の処理後、純水による十分な洗浄を行うのが適当である。

次いで多孔質体を以下に示すようなメッキ液に浸漬することにより、前述の処理によって形成された活性化Pd上にPdを析出させ、多孔質体の表面

側開口部を覆ってPd膜を生成せしめることができる。この際、マスキング等によって多孔質体の必要な部分のみにPd膜を形成させるのが望ましい。

例えば、円筒状の多孔質体の外表面にPd膜を形成させる場合、円筒の両端を閉塞することにより外面のみにPd膜を形成させることができる。あるいは、 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主体とするメッキ液を用いた場合、アルコール、水のような液体を染み込ませておくことにより、小孔内部にはPd膜を形成させることなく、多孔質体表面のみPd膜を形成させることができる。上記手段のうち低級アルコールを用いることは本発明の目的を達成するのに特に有効である。

化学メッキによってPd膜を形成させるために好適に用いられるメッキ液として次の組成の溶液が例示される。

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.4 g/l
EDTA-2Na	67.2 g/l
NH_3 (28%水溶液)	651.3 ml/l
$\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.46 ml/l

温度 60℃

なお、AのPHはNaOH水溶液添加により調整する。また、熱処理温度は300℃～540℃、好ましくは400℃～500℃、処理時間は5～40hr、好ましくは12～16hr程度とするのが適当である。

Ag膜のメッキ溶液を次に例示する。

AgNO_3	3.46 g/l
EDTA-2Na	33.6 g/l
NH_3 (28%水溶液)	651.3 ml/l
$\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.46 ml/l

温度 50℃

公知のメッキ液を用いることもできるが、EDTA-2Naを含有するメッキ液の使用が望ましい。熱処理温度は450℃～600℃、処理時間は8～16hr程度とするのが適当である。

いずれの熱処理も不活性又は還元性雰囲気で行うのが適当である。

反応室に保持される水蒸気改質用触媒は第VIII族の金属を含む。第VIII族の金属としてはニッケル、ルテニウムが好ましい。また、触媒は耐熱性酸化

PH 11.3
温度 50℃

形成されるPd膜の厚みが小さいほど水素の透過速度が大となり、かつ高価なPd使用量を減少することができるが、あまりこの厚みを小とするとPd膜にピンホールが生じ水素以外の気体がリークし易くなる。好適なPd膜の厚みは小孔の径が3000Åの場合0.013μm程度である。

一方、メッキ合金膜は、メッキ膜上に化学メッキによってCu膜あるいはAg膜を形成させた後、熱処理を行うことによりPd、CuあるいはAgを含む合金にすることにより形成される。

Cu膜のメッキ溶液を次に例示する。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9.6 g/l	A
EDTA-2Na	29.8 g/l	
$(-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	20 ml/l	
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50 ml/l	
PH	12.5	B
HCHO(35%水溶液)		
A 80ml + B 10ml		

物含有するのが好ましく、特にアルミナ、マグネシア及び又は酸化ランタンが適している。これらは触媒の耐熱性を向上させると共に、触媒の活性劣化の原因となる炭素析出を抑制するなどの効果がある。

また、本発明においては、反応温度は200℃～700℃、好ましくは300℃～550℃と、従来技術の700℃～900℃に比較して低い。そのため、触媒としては低温活性に優れていることが必要である。耐熱性酸化物はニッケル、ルテニウムなどの金属の分散性を向上させ低温活性を向上させる。また、ニッケルは30～90wt%、好ましくは60～80wt%とするのが最適である。一般的に使用されているメタン化用触媒は低温活性に優れていて適当である。

触媒の製造方法には、浸漬法、混練法、沈殿法などがあるが、特に沈殿法が適当である。

触媒の形状は特に制限はなく、球、タブレット、リングなどが使用できる。

水素生成反応は、200℃～700℃、好ましくは

300℃～550℃で行う。温度が高いほど水素生成反応が促進される。また、圧力は特に制限はないが、原料側が透過ガス側よりも圧力が高い。すなわち圧力差が大きいほど水素透過速度が大きくなり好ましい。圧力差がない場合には、透過ガス側にバージガスを導入することにより水素透過を促進させることができる。

原料である炭化水素として、ナフサ、LPG、天然ガス、都市ガスなどが使用できる。原料中の硫黄は触媒を被毒させるため、硫黄含有原料は触媒を通過する前に脱硫を行う

水素選択透過性膜、特にPd又はPdを主体とした膜は H_2 のみを透過するため、高純度の H_2 が得られる。

[実施例1]

(1) 水素選択透過性膜(メッキ膜)の製造

SiO_2 49wt%, B_2O_3 18wt%, CaO 13wt%, Al_2O_3 9wt%, Na_2O 5wt%, K_2O 2wt%, MgO 4wt%なる組成を有する硝子製の厚み0.5mm、外径10mm、長さ500mmの円筒体を710℃に20hr加熱して CaO 、

に、各浸漬時間を1分として、交互に10回行った。(各溶液から引きあげた後におのおの充分な純水による洗浄を行った。)なお、これらの処理は外面のみメッキを施す目的のため、上下をメッキ用テープ(スコッチ社製)で目かくしをして管内部に液が入りこまないように工夫した。表面活性化を行った多孔質ガラスは、上下の目かくしをしたテープをはりかえエタノール中に浸漬し、純水で洗浄した後1ℓ中に $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ 5.4g、 $EDTA \cdot 2Na$ 67.2g、 NH_4OH 350g、 $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ 0.4mlを含有する50℃のメッキ液に2.5hr浸漬した。なお、このメッキ液はメッキ速度をなるべく一定とするため1時間に1回交換した。

(2) 水蒸気改質用触媒の製造

硝酸アルミニウム、硝酸ニッケル、炭酸カリウムを原料として沈殿を生成し、水洗、ろ過後、得られたケーキ状の沈殿物を110℃～130℃で8時間乾燥後、32メッシュ以下に粉碎し、打錠機を用いて4.5mm径、高さ3mmの円筒

B_2O_3 を主体とする相を相合せしめ、2%HF溶液で30minエッチングし、次いで80℃のHCl 1N溶液中に16hr浸漬して CaO, B_2O_3 を主体とする相を溶解除去して小孔径2800Åの多孔質体を得た。

ついで、トリクロロエチレンとエタノールによる超音波洗浄を行った。トリクロロエチレンによる洗浄は、主に脱脂及びごみやガラスに残留している粉の除去を目的として30分間行った。エタノールによる洗浄はトリクロロエチレンとの置換を目的として同様に30分間行った。以上の洗浄工程ののちに、真空乾燥を約4～5時間行った。この時間は多孔質ガラスにエタノールの臭いがほとんどなくなる程度の時間である。以上の工程の後に次の表面活性化処理を行った。

表面の活性化は二液型で行った。すなわち $SnCl_2$ 感受性処理($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1g/ℓ + 37% HCl 1ml/ℓ)および $PdCl_2$ 活性化処理($PdCl_2$ 0.1g/ℓ + 37% HCl 0.1ml/ℓ)である。表面のパラジウム核をできるだけ密にするため

状に成形した。成形品を450℃で2時間焼成してNi0.70wt%含有する触媒を得た。この触媒をさらに粉碎し、フルイにより32～52メッシュにそろえた。

(3) 反応装置

第1図に使用した反応装置1を示す。前記(1)で得られた多孔質ガラスの表面にメッキ膜を形成させたパイプによって形成された反応室2と同心円状にステンレス製の外管3が設けられ、外管3は反応室2にOリング4を用いて気密に固定されている。反応室2内には前記(2)で得られた水蒸気改質用触媒5が1.2g充填されている。6は原料ガス供給管、7は排出管、9は水素取出管、8はバージガス供給管、10は熱電対である。

(4) メタンの水蒸気改質試験装置

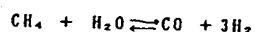
第2図に使用した試験装置を示す。1は前記(3)で説明した反応装置、11は水を所定量供給する無脈流ポンプ(図示せず)のフィード、12は水を気化させるためのスチーマー、13

はメタンと水を混合するためのミキサー、14は反応室2の温度を所定値に保つための温度制御装置、15は流量制御装置、16は反応室にパージガスを供給するときに用いる三方コック、17はストップバルブ、18は圧力計、19は反応室外へパージ用のArを供給するための圧力制御装置、20はサンプルボード、21は流量計、22はアイストラップである。

(5) メタンの水蒸気改質試験

前記(4)で説明した装置を用いて水蒸気改質試験を行った。反応装置1の触媒に水素と窒素の混合ガス150~400ml/minを供給し、400℃で1時間、500℃で2時間、触媒を還元した。還元後、内管2内にメタン25ml/min、スチーム0.06g/min(H_2O/CH_4 比が3mol/mol)を供給することにより反応を開始した。なお外管3内にアルゴン400ml/minを供給しておいた。

メタンの水蒸気改質反応は次の式と考えられる。



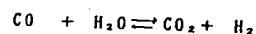
塩化ルテニウムを含浸させることにより、Ru 0.05%、Ni 20wt%含有する水蒸気改質触媒が得られた。この触媒を破砕、フルイわけにより32~52メッシュに粒径をそろえて、その3.58gを実施例1で使用した触媒の代りに充填して実施例1と同様にメタンの水蒸気改質反応試験を行った。ただし、スチーム0.03g/min(H_2O/CH_4 比が1.5mol/mol)とした。 H_2 の生成量(透過した H_2 のみ)を第5図に示す。また、 H_2 が透過しなかった場合の熱力学平衡値を点線で示したが、実施例では H_2 生成量が多くなっている。

なお、透過ガスはTCDの検出限界内で100%の水素である。

又、従来技術では第5図中に点線で示した平衡値以下の値しか理論的に得られない。

[比較例1]

第1図に示す反応装置1において、内管2を H_2 を透過しないバイレックスガラス管として、実施例1と同様にメタンの水蒸気改質を行っ



触媒層5の温度を350℃、400℃、450℃、500℃それぞれ一定として反応を行い、透過ガスおよび非透過ガスの組成をガスクロマトグラフにより測定し、 H_2 の生成量、メタンの転化率を求めた。メタンの転化率について第3図に、 H_2 生成量(透過した H_2 のみ)を第4図に示す。

以上のようにメタン転化率および H_2 生成量は従来技術での限界を大きく越えて、いずれも大幅に向上していることがわかる。これは、メタンの転化速度を大にする高活性な触媒と、生成した H_2 を外管内に選択透過させる膜を使用したため、このように高いメタン転化率、 H_2 収率が得られたと考えられる。

なお、透過ガスはTCDの検出限界内で100%の水素であり、反応と同時に高純度な水素を得ることができる。

[実施例2]

炭化マグネシウムに硝酸ニッケルを含浸させたものを500℃で焼成した。この焼成物に

た。第3図にメタンの転化率を示す。この転化率はほぼ熱力学平衡(理論的限界値)と一致した。

また、透過ガス側には H_2 は検出されなかった。非透過ガス中の H_2 生成量を第4図に示す。これはほぼ熱力学平衡値(理論的限界値)と一致した。

[本発明の効果]

水素を選択的に透過する膜と、低温活性に優れた水蒸気改質触媒を使用し、炭化水素の水蒸気改質反応と同時に生成した H_2 を分離させることにより、下記の効果が得られる。

- (1) 従来必要であった脱炭酸装置、PSA装置などの水素分離精製装置を使用せずに、高純度の H_2 が得られる。
- (2) 従来、水蒸気改質反応は700℃~900℃で行われていたが、本発明では200℃~700℃と大幅に低温化できる。
- (3) 反応装置の加熱用燃料が低減でき、エネルギー効率に優れる。

特開平1-219001(7)

- (4) 装置の材料の耐熱性が緩和され、かつ加熱部がコンパクトになる。
- (5) 水素生成反応が促進され、 H_2 を高収率で得られる。そのため、CO変成器が不要である。
- (6) 水素製造量の制御が容易になる。
- (7) 装置全体が小型になる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は反応装置の断面図、第2図はメタン水蒸気改質反応試験を説明するためのフローチャート、第3図は温度とメタン転化率の関係を示すグラフ、第4図、第5図は温度と水素生成量との関係を示すグラフ、第6図は従来技術の水素製造方法を説明するためのフローチャート、第7図は本発明の水素製造方法を説明するためのフローチャートである。

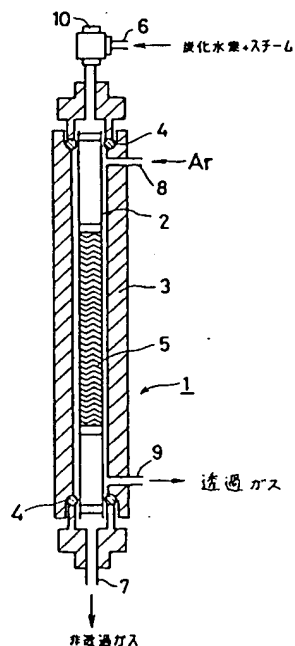
なお、図中1は反応装置、2は反応室、3は外管、4はOリング、5は触媒層、6は原料ガス供給管、7は排出管、8はバースガス供給管、9は水素取出管、10はサーモカップル、11はフィーダー、12はスチーマー、13はガス

ミキサー、14は温度制御装置、15は流量制御装置、16は三方コック、17はストップバルブ、18は圧力計、19は圧力制御装置、20はサンプルポート、21はガスメータ、22はアイストラップ、23は脱酸器、24は改質反応器、25は熱回収器、26はCO変成器、27は脱炭酸吸収塔、28は脱炭酸再生塔、29はメタン化反応器、30はクーラー、31は脱酸器、32は反応室、33は外管、34は触媒、35は内管を示す。

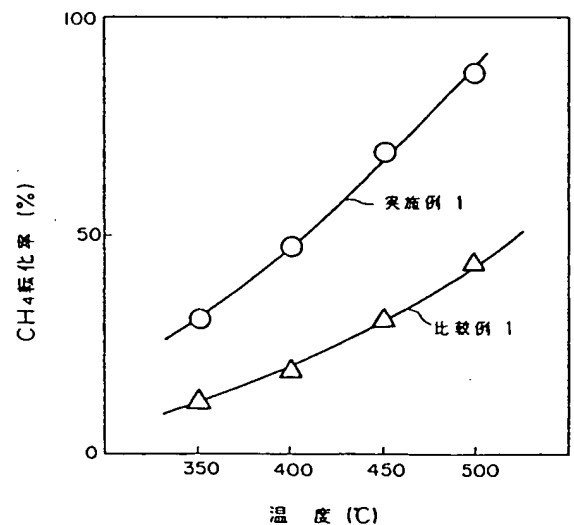
特許出願人 菊地 英一
代理人 弁理士 大 橋



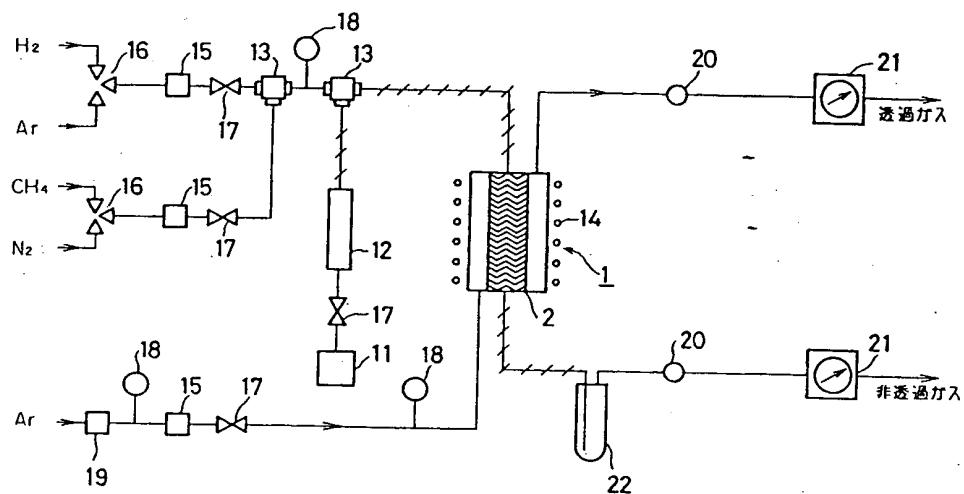
第1図



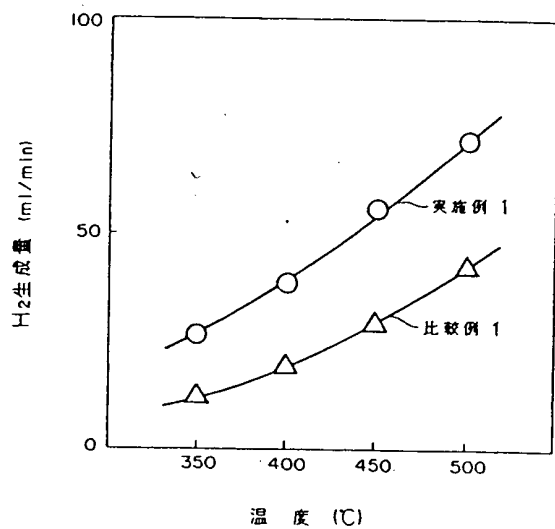
第3図



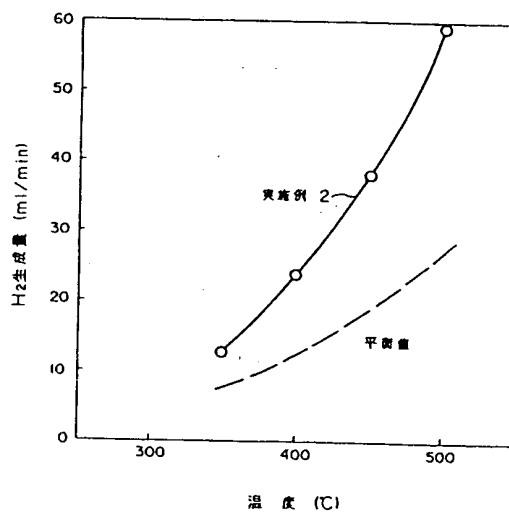
第 2 図



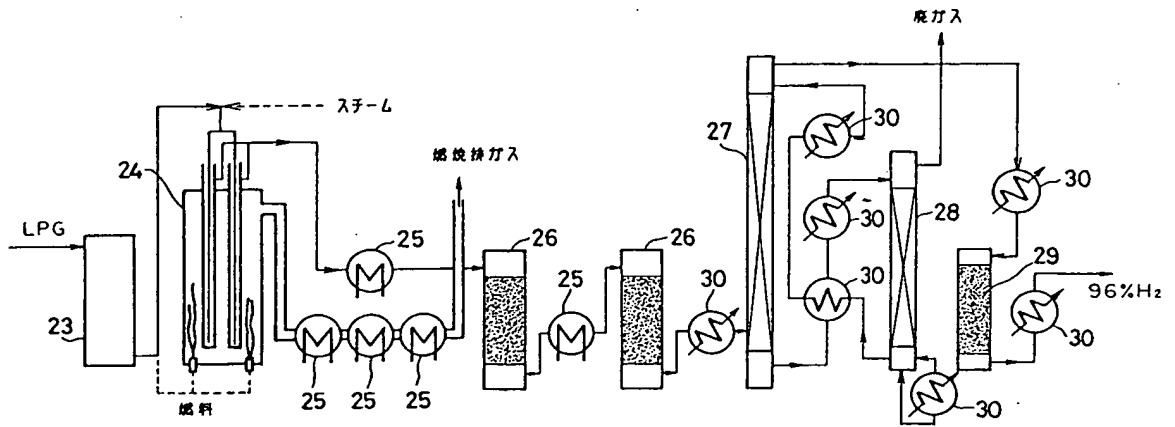
第 4 図



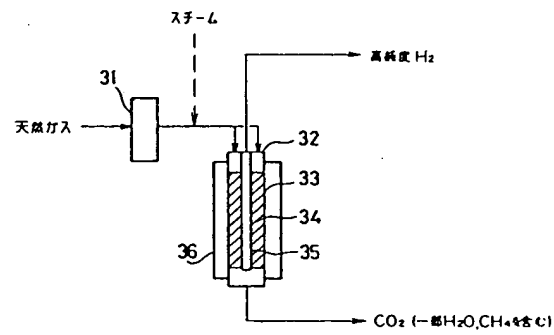
第 5 図



第 6 図



第 7 図





XP 000387938

A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation

Z.D. Ziaka, R.G. Minet and T.T. Tsotsis

Department of Chemical Engineering, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089-1211 (USA)

(Received June 1, 1992; accepted in revised form September 25, 1992)

Abstract

High temperature catalytic membrane reactors are attracting renewed interest. This surge in research activity is motivated by the development of good quality ceramic membranes. In this paper, results are presented of a study of the propane dehydrogenation reaction in a membrane reactor utilizing a sol-gel alumina membrane for feed mixtures containing significant amounts of propylene and hydrogen. Yields to propylene are reported which are higher than the corresponding equilibrium yields at the same temperature and pressure conditions.

Keywords: ceramic membranes; membrane reactors; diffusion; propane dehydrogenation; hybrid systems

Introduction

In recent years there has been a growing interest in high temperature catalytic membrane reactors (for recent reviews, see [1,2]). This increased research activity has been triggered by the development and commercialization of good quality inorganic membranes. The membrane reactor concept is, however, not new. It goes back almost four decades. The basic reason behind the application of these reactors is that, through the use of permselective membranes, they remove one (or more) species from the reaction zone, which would otherwise thermodynamically or kinetically limit the reaction progress. By so doing, these reactors thus help to increase the reaction yield. Increased reactor

yields result in diminished downstream separation requirements and smaller operational costs per reactor pass.

The earlier examples of the successful application of high temperature catalytic membrane reactors involved the use of metal membranes. These reactors made use of thin metallic Pd and Pd alloy membranes. They have been studied extensively by Gryaznov and coworkers and also by several other groups for numerous applications involving hydrogenation and dehydrogenation reactions (for a recent review, see Ref. [3]). Pd and Pd alloy membranes are used in catalytic membrane reactors because they are permeable to hydrogen, but allow no other gases to permeate through. Through their use, Gryaznov and coworkers and other groups have attained significantly improved reactor yields for many thermodynamically/kinetically limited reactions. Pd membrane reactors, however, have yet to find widespread industrial applica-

Correspondence to: T.T. Tsotsis, Department of Chemical Engineering, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089-1211 (USA). Fax: +1 213-749-3289.

tion because of a number of problems associated with Pd membranes, which include low hydrogen permeabilities, high cost, and susceptibility to sintering, embrittlement, metal fatigue, poisoning by sulfur and deactivation by coke. There are efforts currently underway by several groups to alleviate some of these problems and improve upon the mechanical properties of these membranes. Other metallic membranes are also finding applications, like Pt for H_2S decomposition and the water gas-shift reaction [4] and Ag for partial oxidation reactions [5]. Besides Ag, a number of other inorganic nonporous materials have been utilized for various partial oxidation reactions, oxidative methane coupling and the decomposition of various oxygen containing compounds (for a recent review, see Ref. [6]).

Some of the earlier studies [7], but also some of the more recent ones [8,9], have used microporous (but also modified by the deposition of a thin nonporous layer [10]) glass membranes. Some of the reactions studied by various groups include cyclohexane, methanol and isobutane dehydrogenation and H_2S and HI decomposition.

Catalytic membrane reactors, using porous ceramic membranes, are a more recent development. Earlier applications (i.e. three to four years old) involved the use of porous anodic alumina [11]. These materials are well suited for fundamental studies of transport and reaction because they have straight, nonintersecting pores. They do not appear to have the desired mechanical properties, however, required for industrial membrane reactor applications. Thus, the most recent reported applications of catalytic membrane reactors have involved the use of sol-gel alumina, zirconia and titania membranes. Reactions studied include butane and methanol dehydrogenation [12-14], cyclohexane dehydrogenation [15], ethylbenzene dehydrogenation [16], the $NH_3 + NO$ reaction [17] and the Claus process [18]. Harold

and Cini [19] have proposed the use of multiphase membrane reactors. Our group has reported on the use of catalytic membrane reactors for ethane [20,21], propane [22] and isobutane [23] dehydrogenation and methane steam reforming [24,25]. A general model for the catalytic membrane reactor has been developed and applied to ethane dehydrogenation [25].

There are four basic catalytic membrane reactor configurations:

(i) In the first reactor configuration, the membrane is permselective for one (or more) of the reactants and/or products. It also acts as the sole catalyst for the reaction, either being intrinsically catalytic, or through impregnation by a metal catalyst. This configuration is referred to as the catalytic membrane reactor, or CMR.

(ii) In the second configuration, the membrane is catalytic, but not permselective. Its role is only to provide a well defined interface for two (or more) reactants flowing on opposite sides of the membrane. This configuration is referred to as the catalytic nonpermselective membrane reactor, or CNMR.

(iii) In the third configuration, the membrane is permselective, but not catalytic. The catalyst zone instead is a packed or fluidized bed of catalysts. These two configurations are referred to as the packed or fluidized bed membrane reactors, PBMR or FBMR, respectively.

(iv) In the fourth configuration, the membrane is permselective and catalytic. A packed or fluidized bed of catalysts also exists inside (or outside) the membrane. These last two configurations are referred to as the packed or fluidized bed catalytic membrane reactors, PBCMR or FBCMR, respectively.

All four basic membrane reactor configurations (except the FBCMR) have been utilized in the high temperature catalytic membrane reactor studies that have so far appeared in the literature.

With the CNMR being the sole exception in all these membrane reactor configurations, one can identify a feed and a permeate membrane side. Often on the permeate side, one applies a vacuum or uses a sweep gas to increase the permeation of the reactant/product species of interest. The reactor can also be operated in a number of different feed/sweep gas flow configurations, such as cocurrent or countercurrent.

Other catalytic membrane reactor configurations and operational modes have also been mentioned in the literature, though concrete examples of their use are still lacking. Recycle membrane reactors, for example, have been discussed, where part of the feed or permeate exit streams are recycled to increase the yield. Other examples include membrane reactors in series or reactors with multiple feed ports. Hybrid membrane reactor systems have also been proposed, i.e. combinations of regular (like packed bed reactors) and membrane reactors in series. In fact, an experimental study has been published by Okubo and coworkers [15] for cyclohexane dehydrogenation, in which they used an alumina hollow fiber membrane inside a quartz reactor. In the volume exterior to the membrane, they packed a bed of Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst particles, preceded by another bed of the same catalysts. The hybrid reactor seemed to perform better, i.e. give a higher conversion to benzene. It is not clear, however, whether other conditions were the same for both reactor systems. Though these membrane reactor concepts have yet to find significant applications, undoubtedly they will be attracting increasing interest in the future. One common feature for the recycle membrane reactor, the membrane reactors in series and the hybrid reactor systems, is that the membrane reactor feed will most likely contain significant amounts of products. For reactions susceptible to product inhibition, therefore, it is not at all clear whether such reactors will offer a distinct ad-

vantage over the basic membrane reactor configurations previously described.

To the best of our knowledge, one of the earliest accounts of a hybrid membrane reactor system is a British patent application by Bitter [26]. Bitter's conceptual reactor system includes a packed bed dehydrogenation reactor preceding the membrane reactor followed by a packed bed dehydrogenation reactor to treat the membrane permeate. The experimental details are rather sketchy and we are not aware of any publications associated with this patent or of any companion U.S. patent. One of the many reactions mentioned for possible application is propane dehydrogenation to propylene. Our group has studied this reaction in a packed bed membrane reactor. In a recently submitted research note [22], we have presented a brief account of some of our preliminary experimental findings. Here, we present a more extensive account of our experimental observations. In particular, we focus our attention on experiments, for which the feed contains significant amounts of propylene and hydrogen.

Experimental apparatus and general discussion

Propane dehydrogenation to propylene is a typical example of a thermodynamically limited reaction. Propylene is a valuable chemical. It is used for the production of isopropyl alcohol, which is an important gasoline blending component, and as a polymer grade chemical. Propylene is primarily being produced as a product of fluid catalytic cracking (FCC) units and as a by-product of pyrolysis/cracking furnaces. Catalytic propane dehydrogenation reactor units have been operated since the late 1930s. More recently, there has been a surge of interest in such processes. They still do not play, however, a significant role in the overall propylene production picture. The problem that has plagued the catalytic processes has its

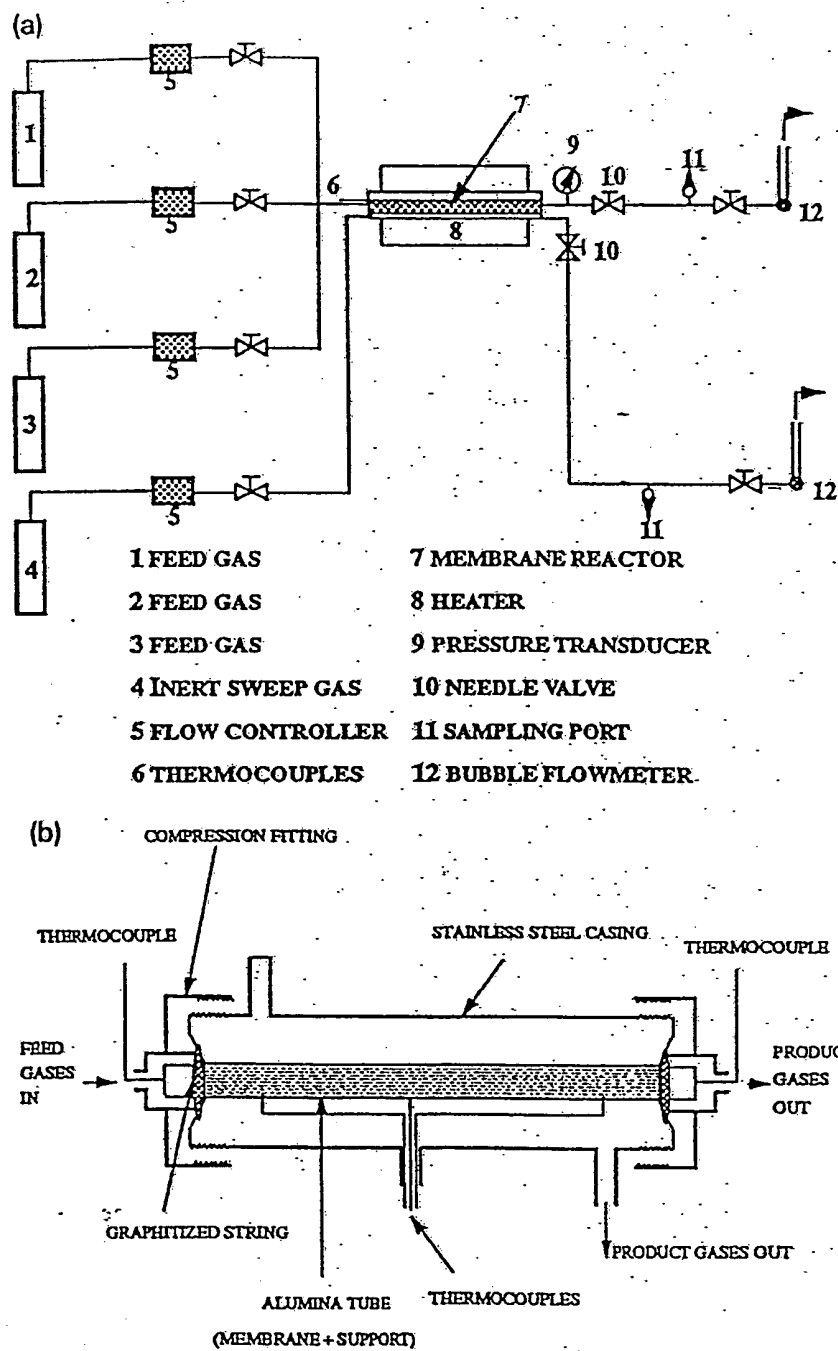


Fig. 1. (a) Schematic of apparatus. (b) Ceramic membrane reactor.

origins within the thermodynamics of the propane dehydrogenation reaction. To obtain reasonable yields, one requires higher temperatures. Higher temperatures, on the other hand, result in diminished selectivities due to side reactions and in losses in overall catalyst activity. There is, therefore, strong incentive for the development of a catalytic process what would overcome the equilibrium limitations without concomitant losses in catalyst activity and selectivity. Membrane reactor technology appears to be a promising avenue to pursue. The experimental results presented here, using the simplest of all basic membrane reactor configurations, a packed bed membrane reactor (PBMR), show that it is possible to overcome the equilibrium yield limitations, by using a membrane reactor.

The experimental apparatus used in the propane dehydrogenation experiments is similar to the ethane dehydrogenation apparatus described in greater detail elsewhere [20,21], see also Figs. 1(a) and 1(b). The experimental system consists of the reactant gas delivery system, the high temperature membrane reactor, and the product collection and measurement devices. The multilayered composite porous alumina tube has an inner diameter of 7 mm, an outer diameter of 10 mm, and a length of 25 cm. It is available commercially under the trade-name MembraloxTM and consists of three layers with nominal pore diameters of 40 Å, 2000 Å and 8000 Å, supported on a macroporous layer with pore diameter of 15 µm. The membrane reactor consists of a stainless steel shell, with ports for the sweep gas inlet and outlet [20,21]. The ceramic tube is placed inside this shell and sealed at the ends by graphite string and compression fittings. The entire reactor was operated under reasonably isothermal conditions with temperature gradients along the reactor length of less than 2°C.

For the PBMR experiments, the internal volume of the membranes (~10 cm³) was filled

with 14 mesh commercial 5% Pt/γ-Al₂O₃ catalyst (Johnson Matthey Company). Mg was also added to the catalyst by a wet impregnation technique [using a Mg(NO₃)₂·6H₂O in NH₄OH solution] in-order to improve upon its sintering and coking characteristics. The catalyst was dried *in situ* in the reactor at 130°C overnight and then calcined in two stages: first at 400°C under flowing air for 12 hr and, then, at 550°C under flowing hydrogen for 24 hr. The gas stream compositions were analyzed on line using a UTI 100C mass spectrometer with an attached atmospheric pressure mass sampling unit. The catalyst was kept overnight in flowing hydrogen at a temperature of 550°C. To initiate the experiments, the reactor temperature was raised (lowered) to the desired temperature in flowing hydrogen. Once the temperature was stabilized, the reacting mixture was fed to the reactor. Hydrogen was added to the propane reactant feed to prevent catalyst deactivation due to coking. After an initial transient period, the reactor conversion (monitored in terms of hydrogen composition of the exit stream) levels off. For all the experimental runs reported here the data have been collected within one hour after the reactor conversion had levelled off. During this period, the catalytic activity remained constant within the limits of the experimental uncertainty of our measurement technique. For the experiments in the region of higher propylene to propane ratios the catalyst, when exposed for prolonged periods of time to the reacting mixture, exhibited noticeable deactivation. In this case, the catalyst was regenerated by treatment in flowing synthetic air at 450°C overnight, followed by treatment at 550°C in flowing hydrogen for 24 hr.

Experimental results and discussion

The calculated equilibrium constant, K_{eq} , vs temperature is shown in Fig. 2. From the equi-

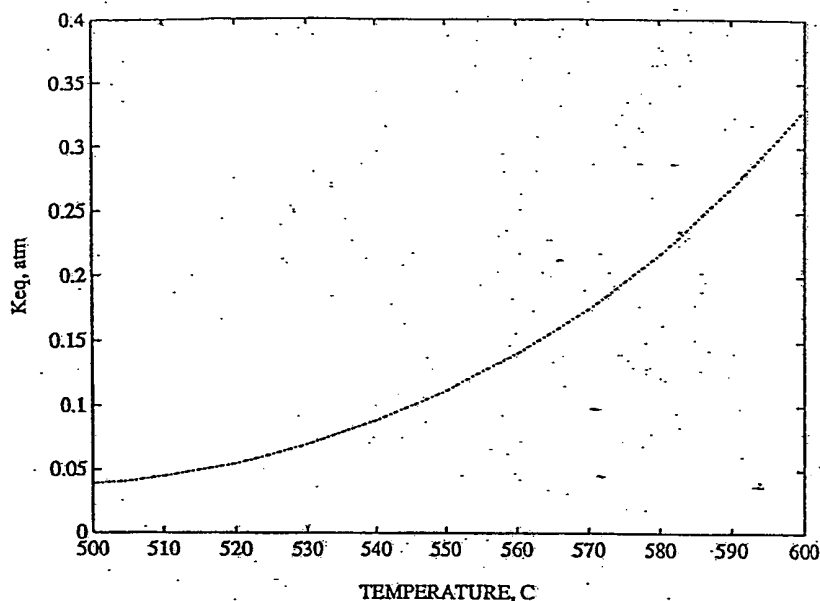


Fig. 2. K_{eq} vs. temperature.

librium constant the equilibrium conversions have been calculated as they are shown in Figs. 4 and 7. They are in agreement with the values reported in the literature [27]. The (P/d) values of hydrogen, propane, propylene and argon were measured at 200°C and are shown in Fig. 3, where P is the permeability defined as

$$P = \text{Permeability} = \frac{Fd}{AAP}, \quad (1)$$

F being the volumetric flow rate of the gas through the membrane in $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{sec}$, A the membrane surface, ΔP the transmembrane pressure drop, and d the membrane thickness. The volumetric flow rate was measured at room temperature, while the membrane was held at the operating temperature. The permeability is almost constant over a wide range of transmembrane pressure drop in agreement with a Knudsen type diffusion mechanism. The single component permeability ratios, however, are not exactly equal to the Knudsen values. The (P/d) values of hydrogen are in good agree-

ment with the values found in the literature [28]. In the propane dehydrogenation experiments in a PBMR reported here, our primary goal was to understand the effect that the presence of product propylene in the feed has on the overall reactor behavior. The experiments were carried out in the temperature range of 520–600°C. Figure 4 shows the yield to propylene in the membrane reactor as a function of the reactor temperature. The conversion, yield and selectivity are defined as follows:

$$X = \text{Conversion} \quad (2)$$

$$= \frac{\text{Propane}|_{\text{in}}^{\text{tubeside}} - \text{Propane}|_{\text{out}}^{\text{shellside+tubeside}}}{\text{Propane}|_{\text{in}}^{\text{tubeside}}}$$

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = \text{Yield to propylene} \quad (3)$$

$$= \frac{\text{Propylene}|_{\text{out}}^{\text{shellside+tubeside}} - \text{Propylene}|_{\text{in}}^{\text{tubeside}}}{\text{Propane}|_{\text{in}}^{\text{tubeside}}}$$

$$S_{\text{C}_3\text{H}_6} = \text{Selectivity} = \frac{Y_{\text{C}_3\text{H}_6}}{X} \quad (4)$$

For the experiments of Fig. 4 the feed con-

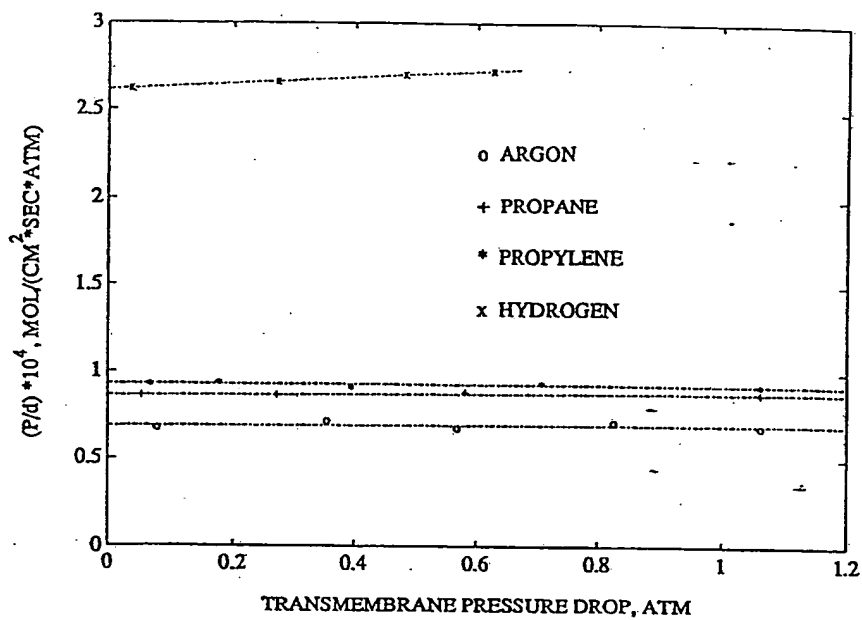


Fig. 3. (P/d) vs. transmembrane pressure drop.

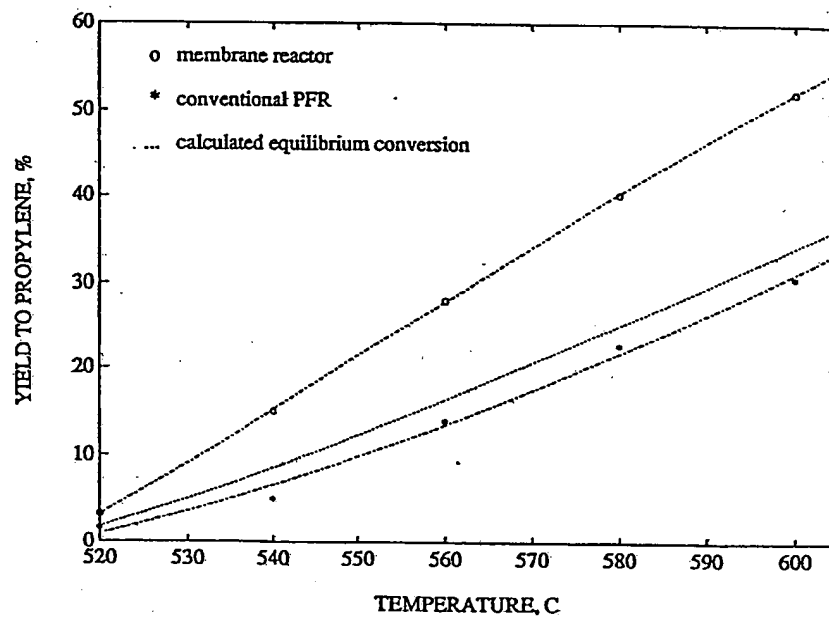


Fig. 4. Yield to propylene vs. temperature. Reactor residence time, $\tau \approx 2$ sec; tubeside pressure, P_T , 2-3 psig; shellside pressure, P_S , 0-1 psig. No sweep gas in the shellside.

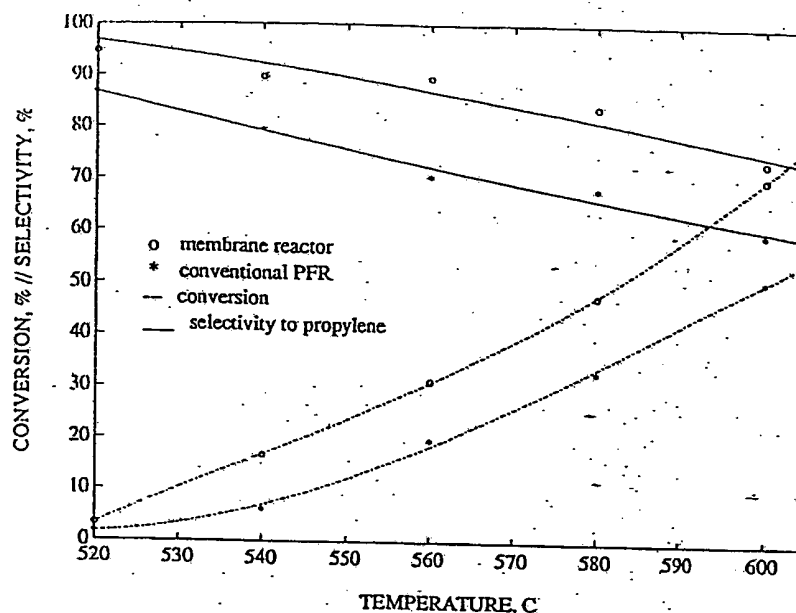


Fig. 5. Membrane reactor conversion and selectivity to propylene vs. temperature. Other conditions same as in Fig. 4.

centration consisted of a propane:propylene:hydrogen mixture with a molar ratio of 1:0.25:0.25, the residence time was 2 sec, the tubeside pressure was 2-3 psig, and the shellside pressure was 0-1 psig. No sweep gas was used in the shellside. For all the experiments reported in this paper the feed mixture contained equimolar amounts of propylene and hydrogen. The feed composition, at the tubeside pressure conditions, corresponds to an equilibrium temperature (calculated on the basis of a pure propane feed) of 514°C, very close to the minimum operational temperature of 520°C of Fig. 4. The expected equilibrium conversion (based on the propane to propylene reaction alone) at 520°C is 1.80% and the yield attained in the membrane reactor operating with the shellside inlet and outlet closed (i.e. operating as a conventional tubular reactor) is 1.64%. When the shellside is opened (but without sweep gas) the propylene yield is 3.28%, a statistically significant improvement in yield. The difference between the yields of the mem-

brane and conventional reactors increases as the temperature increases. For the maximum experimental temperature of 600°C of Fig. 4, the yield of the membrane reactor is 52.23% and the yield of the conventional reactor is 30.72%, an over 21% improvement in yield. This improvement in yield, furthermore, is not only the result of improved conversion, but also of improved selectivity, see Fig. 5. Note that the selectivity in the membrane reactor is approximately at least 10% better than that of the conventional reactor. The primary by-products are methane, ethylene and small amounts of ethane (see Figs. 6a and 6b). As with the case without propylene in the feed [22], the propylene yields can be further improved by increasing the residence time or by the use of sweep gas in the shellside. The improvements in yield and selectivity are most likely due to the separation and removal of the propylene and hydrogen from the membrane reactor.

Figure 7 shows the yield of propylene, both in the membrane and conventional reactors as

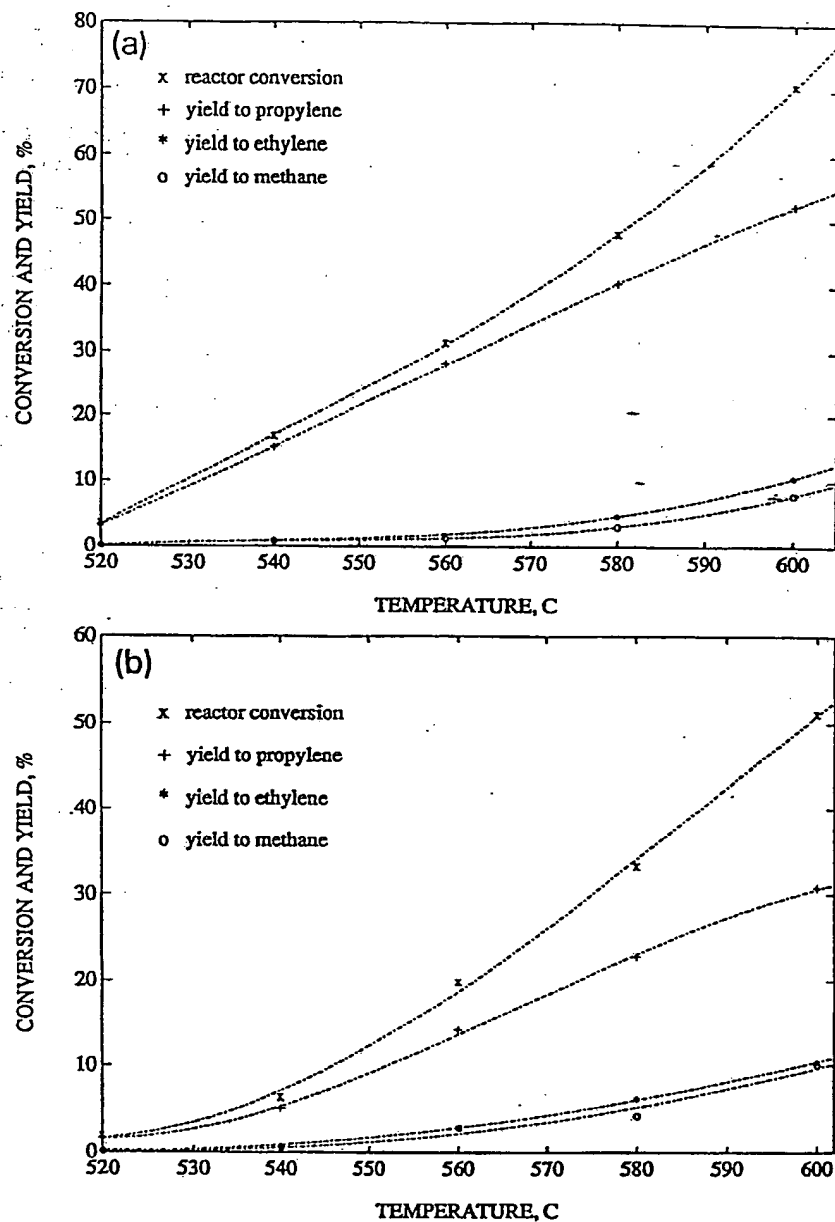


Fig. 6(a). Membrane reactor conversion and yield to propylene, ethylene and methane vs. temperature. (b) Conventional reactor conversion and yield to propylene, ethylene and methane vs. temperature. Other conditions same as in Fig. 4.

a function of propylene to propane ratio in the feed, for a constant temperature of 560°C. The residence time is again 2 sec, the tubeside pressure 2-3 psig, and the shellside pressure 0-1 psig, and there is no sweep gas in the shellside.

Note that as the propylene to propane ratio in the feed increases, the yield to propylene decreases both in the conventional as well as the membrane reactor. In the region of lower propylene to propane ratios, this decrease in yield

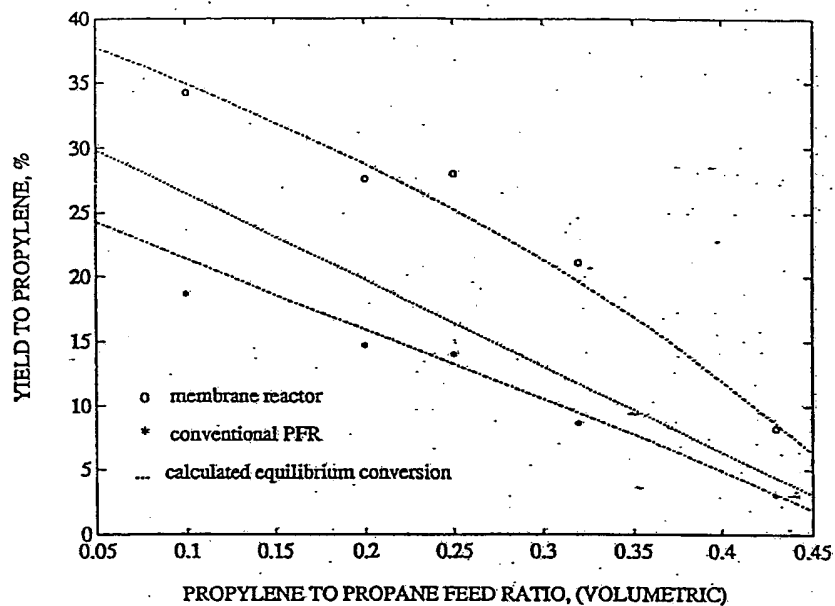


Fig. 7. Yield to propylene vs. the propylene to propane feed ratio. Temperature = 560°C, other conditions same as in Fig. 4.

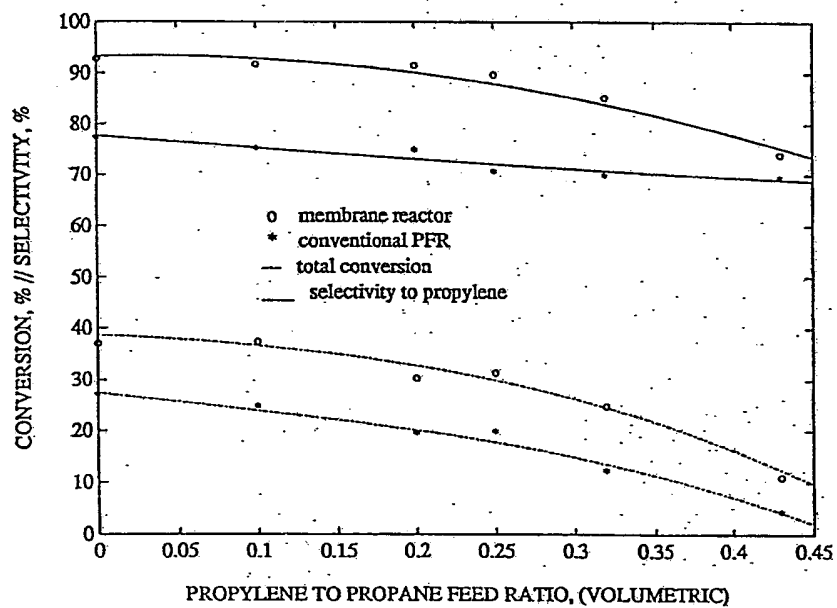


Fig. 8. Propane conversion and selectivity vs. propylene to propane feed ratio. Conditions are the same as in Fig. 7.

is due to a decrease in the reactor conversion (see Fig. 8). In the region of higher propylene to propane ratios, however, both the selectivity and conversion decrease simultaneously. For the propylene to propane ratios shown in Figs. 7 and 8, the membrane reactor performs better than the conventional reactor, but, more significantly, even better than the equilibrium yield. Again, the yields reported in Figs. 7 and 8 are attained without using a sweep gas in the shellside.

Conclusions

We have presented here the results of our experimental studies of propane dehydrogenation in a membrane reactor. We have described experiments, for which the feed mixture contained significant amounts of propylene and hydrogen intended to simulate recycle membrane reactors, hybrid membrane reactors and membrane reactors in series. We have shown that through the use of the membrane reactor one can attain conversions and yields higher than those obtained in the conventional packed bed reactor. The experimental results presented here would indicate that hybrid or recycle membrane reactor systems might be appropriate for use in the propane dehydrogenation reaction. The conversions and yields reported here can be further improved by additional reactor and catalyst optimization. Work in this area is continuing.

Acknowledgement

We thank Medalert, Inc. for their support. We also acknowledge ALCOA for providing us with the MembraloxTM membranes, and Dr. Paul K.T. Liu for many helpful discussions.

References

- 1 J.N. Armor, Catalysis with permselective inorganic membranes, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 1.
- 2 H.P. Hsieh, Inorganic membrane reactors, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 33(1,2) (1991) 1.
- 3 J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Van Neste and S. Kaliaguine, Catalytic palladium-based membrane reactors: A review, *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (1991) 1036.
- 4 D.J. Edlund, W.A. Pledger, B.M. Johnson and D.T. Friesen, Toward economical and energy-efficient production of hydrogen from coal using metal membrane reactors, Paper 11F, presented at the Fifth NAMS Meeting, Lexington, KY, May 1992.
- 5 R. Govind and C. Badra, Studies of the oxidation of ethylene to ethylene oxide in a membrane reactor, Paper 13D, presented at the Fifth NAMS Meeting, Lexington, KY, May 1992.
- 6 D. Eng and M.J. Stoukides, Catalytic and electrocatalytic methane oxidation with solid oxide membranes, *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 33(3,4) (1991) 375.
- 7 T. Kameyama, M. Dokiya, M. Fujishige, H. Yokokawa and K. Fukuda, Possibility for effective production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of a Vycor glass membrane, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20 (1981) 97.
- 8 V.M. Sun and S.J. Khang, Catalytic membrane for simultaneous chemical reaction and separation applied to a dehydrogenation reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1136.
- 9 J.-Y. Song and S.-T. Hwang, Formaldehyde production from methanol using a porous Vycor glass membrane reactor, *J. Membrane Sci.*, 57 (1991) 95.
- 10 M. Tsapatsis, S. Kim, S.W. Nam and G. Gavalas, Synthesis of hydrogen permselective SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 and B_2O_3 membranes from the chloride precursors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2152.
- 11 A.P. Davidson and M. Salim, Initial studies of a novel ceramic membrane catalytic reactor, *Brit. Ceram. Proc.*, 43 (1988) 119.
- 12 V.T. Zaspalis, W. van Praag, K. Keizer, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf, Reactions of methanol over catalytically active alumina membranes, *Appl. Catal.*, 74 (1991) 205.
- 13 V.T. Zaspalis, W. van Praag, K. Keizer, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf, Reaction studies using alumina separation membranes for the dehydrogenation of methanol and n-butane, *Appl. Catal.*, 74 (1991) 223.
- 14 V.T. Zaspalis, W. van Praag, K. Keizer, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf, Reactions of methanol over alumina catalytically active membranes modified by Ag, *Appl. Catal.*, 74 (1991) 235.
- 15 T. Okubo, K. Haruta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Anzai and S. Akiyama, Equilibrium shift of dehydro-

- generation at short space-time with hollow fiber ceramic membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 614.
- 16 J.C.S. Wu, T.C. Gerdes, J.L. Pszczolkowski, R.R. Bhawe, P.K.T. Liu and E.S. Martin, Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using commercial ceramic membranes as reactors, *Sep. Sci. Technol.*, 25 (1990) 1489.
 - 17 V.T. Zaspalis, W. van Praag, K. Keizer, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf, Reactor studies using vanadia modified titania and alumina catalytically active membranes for the reduction of nitrogen oxide with ammonia, *Appl. Catal.*, 74 (1991) 249.
 - 18 H.J. Sloop, G.F. Versteeg and W.P.M. Van Swaaij, A non-permselective membrane reactor for chemical processes normally requiring strict stoichiometric feed rates of reactants, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (1990) 2415.
 - 19 M.P. Harold and P. Cini, The catalytic impregnated ceramic tube: An alternative multiphase reactor, *AIChE Symp. Ser. No. 286*, 85 (1989) 26.
 - 20 A.M. Champagnie, T.T. Tsotsis, R.G. Minet and I.A. Webster, A high temperature membrane reactor for ethane dehydrogenation, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (1990) 1443.
 - 21 A.M. Champagnie, T.T. Tsotsis, R.G. Minet and E. Wagner, The study of ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor, *J. Catal.*, 134 (1992) 713.
 - 22 Z.D. Ziaka, R.G. Minet and T.T. Tsotsis, Propane dehydrogenation in a packed bed membrane reactor, *AIChE J.*, in press.
 - 23 Y. Zhu, T.T. Tsotsis and R.G. Minet, Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor, *Catal. Lett.*, in press.
 - 24 R.G. Minet, S.P. Vasileiadis and T.T. Tsotsis, Experimental studies of a ceramic membrane reactor for the steam/methane reaction at moderate temperatures (400-700°C), *Proc. Symp. on Natural Gas Upgrading*, ACS Symp. Ser., Div. Pet. Chem., D. Scarpiello and G. Huff (Eds.), San Francisco, CA, April 1992, Vol. 37, p. 245.
 - 25 T.T. Tsotsis, A.M. Champagnie, S.P. Vasileiadis, Z.D. Ziaka and R.G. Minet, Packed bed catalytic membrane reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 47(9-11) (1992) 2903.
 - 26 J.G.A. Bitter, Processes and apparatus for the dehydrogenation of organic compounds, U.K. Pat. Appl., GB 2201159A, 24 Aug. 1988.
 - 27 B.V. Vora, P.R. Pujado and R.F. Anderson, Oleflex: C₂-C₅ dehydrogenation updated, *Energy Progress*, 6(3) (1986).
 - 28 G. Gallaher, ALCOA, Personal Communication, 1992.